

特 許 公 報

昭43-13047

公告 昭43. 6. 3

(全4頁)

26 B 022 (26 B 151)
 (136 G 22) (26 D 6)
 (26 B 11) (26 A 21)
 (26 B 121) (25 N 231)
 (26 B 141)

連続的な重合体成形物を改善せしめる方法

特 願 昭 89-42787
 出 願 日 昭 89. 7. 27
 発 明 者 相根典男
 高槻市八丁西町3
 同 原山寛
 尼崎市七松福添11
 出 願 人 積水化学工業株式会社
 大阪市北区宗是町1
 代 表 者 小幡謙三

図面の簡単な説明

図面は本発明を実施する装置の一例を示す説明図である。

発明の詳細な説明

本発明は膜状、紐状或いは繊維状重合体成形物に重合可能な単量体を電離性放射線によつてグラフト共重合させて、該重合体成形物を改質せしめる方法の改良に関するものである。

電離性放射線によつて重合体成形物に単量体をグラフト共重合させ重合体成形物を改質させる試みは多く報告されているが、実用的に上記重合体成形物の改質を行うことは極めて困難であり、工業的に上記改質方法を連続的に行なっている例は殆んどない。

従来、上記電離性放射線によるグラフト共重合方法としては、重合体成形物に重合可能な単量体と接触した状態で電離性放射線を照射する同時照射法と、重合体成形物に予め電離性放射線を照射し、然る後、重合体成形物を重合可能な単量体中に浸漬し、加熱することによつてグラフト共重合せしめる前照射法が知られている。

しかし乍ら、上記いずれの方法に於ても単量体は液相もしくは気相の状態でグラフト共重合反応が行われるのであるが、液相の場合には、上記同時照射法に於ては電離性放射線によつて、又上記前照射法に於ては加熱によつていずれもグラフト共重合体の生成と同時に重合可能な単量体のホモ重合体が多量に生成しグラフト効率が極めて低い。一方気相の場合には、上記ホモ重合体の生成は液

相の場合よりも非常に少いが、特に塩化ビニルの如き気相の単量体以外の液相の重合可能な単量体に於ては気相で被処理重合体成型物に接触せしめるために処理室を上記単量体の蒸気で満たさねばならず、そのために処理室を比較的高温に保つ必要がある。

従つて被処理重合体成形物がフィルム状である場合には、上記温度に於いて変形を来す欠点があり、実用的に実施し難い。就中連続的に上記処理を施すことは極めて困難である。

本発明者らは上記従来法の欠点を除去し、連続的に供給される膜状、紐状或いは繊維状の重合体成形物に重合可能な単量体を浸み込ませ、該重合可能な単量体の気体雰囲気中で大気と隔離した状態で電離性放射線を照射することによつて効率よく上記重合体成形物に上記重合可能な単量体をグラフト共重合することを知見し、更に研究を重ねた結果、本発明を完成したのである。

即ち、本発明は膜状、紐状或いは繊維状の重合体成形物を重合可能な単量体を含む液中に浸漬して該重合体成形物内に該重合可能な単量体を浸み込ませ、次いで上記重合可能な単量体を含む液相部と気相部とを備えた処理室内に連続的に導入し、上記液相部と気相部内を交互に複数回通過させ、上記気相部を通過する間に上記重合体成形物に電離性放射線を照射することを特徴とする連続的に重合体成形物を改質せしめる方法を要旨とするものである。

しかして本発明に於いて、重合体成形物としては例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、繊維素誘導体等から成形されたフィルム、シートの如き膜状物、紐状物、繊維状物が挙げられる。又、重合可能な単量体としてはスチレン、アクリロニトリル、メチルメタアクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸の如き液相の単量体、塩化ビニル、ブタジエンの如き気相の単量体、無水マレイン酸の如き固相の単量体が使用でき、しかもこれら重合可能な単量体は1種のみならず、2種以上を混合して使用してもよいのである。

又、重合可能な単量体を含む液とは上記単量体の単独もしくは2種以上の混合液であつてもよい

が、上記重合体を膨潤せしめるが溶解し得ない非重合性の液体、例えばキシレン、ベンゼン、ジオキサン、デカヒドロナフタリン等を混合したものが使用されてもよいのである。又、電離性放射線としてはX線、 γ 線、 α 線、陽子線、中性子線もしくは加速電子等がある。これらの電離性放射線線源としては、X線発生装置、電子又は粒子加速装置、放射線同位元素又は原子炉等を使用することができる。就中本発明に於いて上記電離性放射線線源としては電子加速装置が好適に使用される。

又、前記重合体成形物に重合可能な単量体を含ませる室は、該重合体成形物が連続的に導入され、導出される各導入口及び導出口に於いて、外気の侵入を防ぐように例えばスリットパッキンが設けられ、重合可能な単量体を含む液の液相部と気相部とを備えた密封型とするのが好ましい。

又、処理室は重合可能な単量体を含む液の液相部と気相部とを備えるため、前記重合体成形物の導入口及び導出口に於いて、外気の侵入を防ぐように例えばスリット、パッキンが設けられた気密型となされており、且、気相部を通過する重合体成形物にのみ電離性放射線が照射される如く、電離性放射線の影響を実質的に受けない位置に液相部を位置せしめる必要がある。

上記重合体成形物に重合可能な単量体を含ませる室と上記処理室は別々に設けられてもよいが、之を結合せしめ前者の導出口と後者処理室の導入口とに代えて狭い通路としてもよい。

更に気相部に於ける電離性放射線の照射によつて、該気相部の室壁が高温に加熱されるので気相部の室壁は例えば水冷ジャケットの如き冷却装置によつて冷却せしめることが好ましい。

又、液相部は重合可能な単量体を含む液を加熱し、気相部に於ける重合可能な単量体を含む液の蒸気密度を保持せしめてもよい。

以下、本発明を図面に示された実施例に就いて説明する。

図に於いて1は重合体成形物供給装置、2は含浸室、3は処理室で重合可能な単量体の液相部4、気相部5、電離性放射線照射装置31及び該気相部5室壁との外壁に設けられた水冷ジャケット6を備えている。7及び8はおのおの含浸室2及び処理室3に設けられた2重式のスリットパッキンであり、重合体の導入、導出口となされており、上記含浸室2及び処理室3は狭い通路9にて連結されている。又、10は乾燥室、11は捲取装置

である。

上記装置を使用して、重合体成形物は供給装置1より捲戻され、スリットパッキン7を経て含浸室2中に入り、重合可能な単量体を含む液中に浸漬せしめ、該液中をガイドロール群によつてジグザグ状に進行させ、その間に重合体成形物中に重合可能な単量体を充分浸み込ませ、次いで処理室3内に導入され、先ず液相部4を通過せしめてその表面に重合可能な単量体を附着せしめて気相部5に移送され、該気相部5に於いて重合体成形物は該単量体の蒸気と接触した状態で電離性放射線照射装置31により電離性放射線の照射を受ける。

上記電離性放射線の照射によつて、重合体成形物内に浸み込み、且その表面に附着している重合可能な単量体は重合体成形物を構成する重合体分子にグラフト共重合される。従つて重合体成形物は再び重合可能な単量体を含み込み得るようになるのである。かくの如き状態の重合体成形物を上述の如く重合可能な単量体を含む液の液相部4及び気相部5とを繰返し往復せしめ気相部5に於いて電離性放射線を上記重合体成形物に照射することにより、重合体成形物の所望の改質が行なわれるのである。

上記の如く処理された重合体成形物はスリットパッキン8より処理室3外に導出され、次いで乾燥室10にて揮発性物質が除去され、製品として捲取装置11に捲取られるのである。

次に、上記装置を使用して本発明を実施した数例を挙げる。

実施例 1

厚さ0.05mmのポリエチレンフィルムを含浸室内で60℃に加熱されたアクリロニトリル、スチレン、キシレン（混合比（重量）1:1:2）の混合溶液中に5分間滞留する如く案内ロール間をジグザグ状に2m/分の速度で移送せしめ、次いで処理室にて同じく60℃に加熱されたアクリロニトリル、スチレン、キシレン（混合比（重量）1:1:2）の混合溶液の液相部と気相部内を交互に移送せしめ、気相部に於いて上記ポリエチレンフィルムが5枚重なり合つて次第に下方より上方に移送される如くなした状態で2MeV、1mAの電子線を照射し、繰返して電子線の照射を受けるようにし、電子線源に近い位置にある層から順次処理室外に導出し、次いで乾燥室にて80℃の熱風を上記ポリエチレンフィルムに吹き付けて乾燥し、冷却後、捲取装置に2m/分の速度で捲

取つた。

上記実施例に於いて改質されたポリエチレンフィルムはその重量が改質前の重量に比し、約50%増加して居り、透明性、印刷性及び帯電防止性が著しく向上し、且、所謂フィルムの腰が強くなり、引張強さ等の機械的強度が著しく向上した。

又、処理室内の重合可能な単量体を含む液の液相部からその1部を抜き取つて之に過剰のメタノールを添加したが全く濁りが認められず、上記重合可能な単量体同志の重合体が生成していないことが知見された。

実施例 2

厚さ0.05mmのポリエチレンチューブを扁平に折畳んだ状態で実施例1と同一条件で処理した。

上記実施例に於いて片面を改質されたポリエチレンチューブはその重量が改質前の重量に比し約30%増加して居り、透明性、印刷性及び帯電防止性が著しく向上し、且、所謂フィルムの腰が強くなり、引張強さ等の機械的強度が著しく向上した。

実施例 3

厚さ0.03mmのポリエチレンフィルムを50℃に加熱されたアクリロニトリル、キシレン（混合比（重量）1:1）の混合溶液及びその蒸気によつて実施例1と同様に処理した。

上記実施例に於いて改質されたポリエチレンフィルムは、その重量が改質前の重量に比し約60%増加して居り、透明性、印刷性及び帯電防止性が著しく向上し、且所謂フィルムの腰が強くなり、引張強さ等の機械的強度が著しく向上した。上記改質されたポリエチレンフィルムはセロファン代替品として広い用途に供し得るものである。

実施例 4

厚さ0.04mmのポリプロピレンフィルムを含浸室内で60℃に加熱されたアクリロニトリル、スチレン（混合比（重量）2:3）の混合溶液中に5分間滞留する如く案内ロール間をジグザグ状に3m/分の速度で移送せしめ、次いで処理室にて同じく60℃に加熱されたアクリロニトリル、スチレン（混合比（重量）2:3）の混合溶液の液相部と気相部内を交互に移送せしめ、気相部に於いて上記ポリプロピレンフィルムが5枚重なり合つて次第に下方より上方に移送される如くした状態で2MeV、15mAの電子線を照射し、繰返して電子線の照射を受けるようにし、電子線源に近い位置にある層から順次処理室外に導出し、

次いで乾燥室にて80℃の熱風を上記ポリプロピレンフィルムに吹き付けて乾燥し、冷却後捲取装置に3m/分の速度で捲取つた。

上記実施例に於いて改質されたポリプロピレンフィルムは透明性、印刷性及び帯電防止性が著しく向上し、且その重量が改質前の重量に比し約40%増加して居り、所謂フィルムの腰が強くなり、引張強さ等の機械的強度が著しく向上した。

実施例 5

厚さ0.04mmのポリ塩化ビニルフィルムを50℃に加熱されたアクリロニトリル及びその蒸気によつて実施例1と同様に処理した。

上記実施例によつて改質されたポリ塩化ビニルフィルムは、その重量が改質前の重量に比し、約50%増加して居り、帯電防止性が著しく向上し、所謂腰が強くなり、引張強さ等の機械的強度が著しく向上した。

実施例 6

厚さ0.04mmのポリエチレンフタレートフィルムを50℃に加熱されたアクリロニトリル及びその蒸気によつて実施例1と同様に処理した。

上記実施例によつて改質されたポリエチレンテレフタレートフィルムはその重量が改質前の重量に比し、約50%増加して居り、印刷性、帯電防止性及び接着性が著しく向上している。

本発明は叙上の如く、膜状、紐状或いは繊維状重合体成形物に重合可能な単量体を電離性放射線によつてグラフト共重合せしめるに際し、予め上記重合可能な単量体を上記重合体成形物に充分浸み込ませて置き、上記の如く単量体を充分浸み込ませた重合体成形物を大気と接触することを防ぎながら、上記単量体を含む液相部と気相部との間を交互に複数回通過させ、気相部に於いてその表面に上記単量体を充分附着せしめ、更に該単量体の蒸気で充満した気相部に於いて電離性放射線の照射を受けるので、グラフト共重合率が著しく高くなり、しかも上記電離性放射線の照射が上記単量体を含む気相部に於いてのみ行なわれるので、単量体同志だけの重合体の生成が殆んどなく、高いグラフト共重合効率を示すものであるので、上記被処理重合体成形物を連続的に長期間に亘つて処理改質せしめることができるのである。

特許請求の範囲

1 膜状、紐状或いは繊維状の重合体成形物を重合可能な単量体を含む液中に浸漬して該重合体成形物内に該重合可能な単量体を浸み込ませ、次い

で上記重合可能な単量体を含む液相部と気相部とを備えた処理室内に連続的に導入し、上記液相部と気相部内を交互に複数回通過させ、上記気相部

を通過する間に上記重合体成形物に電離性放射線を照射することを特徴とする連続的に重合成形物を改質せしめる方法。

